

## Bibliographic Fields

## Document Identity

(19)【発行国】

日本国特許庁(JP)

(12)【公報種別】

公開特許公報(A)

(11)【公開番号】

特開2003-327680(P2003-327680  
A)

(43)【公開日】

平成15年11月19日(2003. 11. 19)

(19) [Publication Office]

Japan Patent Office (JP)

(12) [Kind of Document]

Unexamined Patent Publication (A)

(11) [Publication Number of Unexamined Application]

Japan Unexamined Patent Publication 2003- 327680(P2003-  
327680A)

(43) [Publication Date of Unexamined Application]

Heisei 15\*November 19\*(2003.11.19)

## Public Availability

(43)【公開日】

平成15年11月19日(2003. 11. 19)

(43) [Publication Date of Unexamined Application]

Heisei 15\*November 19\*(2003.11.19)

## Technical

(54)【発明の名称】

共重合ポリエステル樹脂の結晶化方法

(54) [Title of Invention]

CRYSTALLIZATION METHOD OF COPOLYESTER  
RESIN

(51)【国際特許分類第7版】

C08G 63/88

(51) [International Patent Classification, 7th Edition]

C08G 63/88

【FI】

C08G 63/88

【FI】

C08G 63/88

【請求項の数】

3

[Number of Claims]

3

【出願形態】

OL

[Form of Application]

OL

【全頁数】

6

[Number of Pages in Document]

6

【テーマコード(参考)】

4J029

[Theme Code (For Reference)]

4J029

【Fターム(参考)】

4J029 AA01 AA03 AB07 BA02 BA03 BF25  
CB04A CB05A CB06A CB10A CE04 CF03  
CF15 KH08

[F Term (For Reference)]

4J029 AA01 AA03 AB07 BA 02 BA 03 BF25 CB04A  
CB05A CB06A CB10ACE 04 CF03 CF15 KH08

## Filing

【審査請求】

[Request for Examination]

**JP2003327680A**

**2003-11-19**

未請求

Unrequested

(21)【出願番号】

(21) [Application Number]

特願2002-131339(P2002-131339)

Japan Patent Application 2002- 131 339(P2002- 131 339)

(22)【出願日】

(22) [Application Date]

平成14年5月7日(2002. 5. 7)

Heisei 14\*May 7\*(2002.5.7)

**Parties**

**Applicants**

(71)【出願人】

(71) [Applicant]

【識別番号】

[Identification Number]

000005968

000005968

【氏名又は名称】

[Name]

三菱化学株式会社

**mitsubishi chemical corporation (DB 69-056-6740)**

【住所又は居所】

[Address]

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

Tokyo Chiyoda-ku Marunouchi 2-5-2

**Inventors**

(72)【発明者】

(72) [Inventor]

【氏名】

[Name]

神戸 紀郎

Kobe Toshiro

【住所又は居所】

[Address]

三重県四日市市東邦町1番地 三菱化学株式会社内

Mie Prefecture Yokkaichi City Toho-cho 1 Mitsubishi Chemical Corporation (DB 69-056-6740) \*

(72)【発明者】

(72) [Inventor]

【氏名】

[Name]

小川 猛

Ogawa Takeshi

【住所又は居所】

[Address]

三重県四日市市東邦町1番地 三菱化学株式会社内

Mie Prefecture Yokkaichi City Toho-cho 1 Mitsubishi Chemical Corporation (DB 69-056-6740) \*

**Agents**

(74)【代理人】

(74) [Attorney(s) Representing All Applicants]

【識別番号】

[Identification Number]

100103997

100103 997

【弁理士】

[Patent Attorney]

【氏名又は名称】

[Name]

長谷川 暁司

Hasegawa Koji

**Abstract**

(57)【要約】

## 【目的】

熔融重縮合後のポリエステル樹脂を、乾燥、固相重縮合、或いは成形等に供するに先立って加熱結晶化処理するにおいて、ポリエステル樹脂粒状体同士の融着を抑制し、分子量の低下もなく、均一、且つ効率的に結晶化させることができる、共重合ポリエステル樹脂の結晶化方法を提供する。

## 【構成】

全ジカルボン酸成分に対するテレフタル酸又はそのエステル形成性誘導体以外のジカルボン酸成分のモル%(A)と、全ジオール成分に対するエチレングリコール以外のジオール成分のモル%(B)との和(A+B)が 20 超過~80 であり、エチレンテレフタレート単位を主たる構成繰返し単位とする共重合ポリエステル樹脂を、0.10~2.0 重量%の含水率に調湿した後、加熱結晶化処理する共重合ポリエステル樹脂の結晶化方法。

**Claims**

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

全ジカルボン酸成分に対するテレフタル酸又はそのエステル形成性誘導体以外のジカルボン酸成分のモル%(A)と、全ジオール成分に対するエチレングリコール以外のジオール成分のモル%(B)との和(A+B)が 20 超過~80 であり、エチレンテレフタレート単位を主たる構成繰返し単位とする共重合ポリエステル樹脂を、0.10~2.0 重量%の含水率に調湿した後、加熱結晶化処理することを特徴とする共重合ポリエステル樹脂の結晶化方法。

## 【請求項 2】

含水率の調湿を 100 deg C 以下の温度で行う請求項 1 に記載の共重合ポリエステル樹脂の結晶化方法。

## 【請求項 3】

加熱結晶化処理時の温度を 150 deg C 以下とする請求項 1 又は 2 に記載の共重合ポリエステル樹脂の結晶化方法。

**Specification**

## 【発明の詳細な説明】

(57) [Abstract]

## [Objective]

polyester resin after melt condensation polymerization , drying, is offered to solid phase condensation polymerization , or forming etc preceding, you control melt adhesion of polyester resin grain thermal crystallization it treats in, crystallization you are possible to uniform , and efficient decrease of molecular weight without, crystallization method of copolyester resin is offered.

## [Constitution]

terephthalic acid for total dicarboxylic acid component or mole % of dicarboxylic acid component other than ester-forming derivative (A ) with, mole % of diol component other than ethyleneglycol for total diol component (B ) with sum total (A+B ) with 20 excesses - 80, copolyester resin which designates ethylene terephthalate unit as main constituent repeat unit , in moisture content of 0.10 - 2.0 weight % moisture adjustment after doing, thermal crystallization crystallization method . of copolyester resin which is treated

## [Claim(s)]

## [Claim 1]

terephthalic acid for total dicarboxylic acid component or mole % of dicarboxylic acid component other than ester-forming derivative (A ) with, mole % of diol component other than ethyleneglycol for total diol component (B ) with sum total (A+B ) with 20 excesses - 80, moisture adjustment after doing, thermal crystallization treats copolyester resin which designates ethylene terephthalate unit as main constituent repeat unit , in moisture content of 0.10 - 2.0 weight % crystallization method . of copolyester resin which is made feature

## [Claim 2]

crystallization method . of copolyester resin which is stated in Claim 1 which does the moisture adjustment of moisture content with temperature of 100 deg C or less

## [Claim 3]

crystallization method . of copolyester resin which is stated in Claim 1 or 2 which designates temperature at time of thermal crystallization treatment as 150 deg C or less

## [Description of the Invention]

[0001]

## [発明の属する技術分野]

本発明は、共重合ポリエステル樹脂の結晶化方法に関し、更に詳しくは、熔融重合後のポリエステル樹脂を、乾燥、固相重合、或いは成形等に供するに先立って加熱結晶化处理するにおいて、ポリエステル樹脂粒状体同士の融着を抑制し、均一、且つ効率的に結晶化させることができる、共重合ポリエステル樹脂の結晶化方法に関する。

[0002]

## [従来の技術]

従来より、ポリエステル樹脂、代表的にはポリエチレンテレフタレート樹脂は、機械的強度、化学的安定性、透明性、ガスバリア性、安全衛生性等に優れ、又、比較的安価で軽量であるために、フィルムや繊維、及びボトル等として広く用いられており、又、ジカルボン酸成分としてのテレフタル酸又はそのエステル形成性誘導体とジオール成分としてのエチレングリコールからなるホモポリエチレンテレフタレート樹脂が高結晶性、高融点であるが故に成形加工性が劣ることや用途によっては剛直過ぎること等の点に対して、例えば、イソフタル酸等のジカルボン酸成分や、ブタンジオール、シクロヘキサジメチロール等のジオール成分を共重合成分として用い、成形加工性を改良し、或いは柔軟性等を付与した共重合ポリエチレンテレフタレート樹脂も、それぞれの特性に適したフィルムやシート等の分野において用いられている。

[0003]

一方、ポリエチレンテレフタレート樹脂は、テレフタル酸又はそのエステル形成性誘導体を主成分とするジカルボン酸成分と、エチレングリコールを主成分とするジオール成分とを、エステル化反応或いはエステル交換反応を経て、重合触媒の存在下に熔融重合させた後、通常、乾燥させ、或いは、更に高重合度化させる等のために加熱して固相重合させて、成形に供せられるが、それらの乾燥或いは固相重合等に先立って樹脂を加熱結晶化处理することが行われており、その結晶化处理において、前述の如き共重合樹脂は、ホモ重合樹脂に比して低結晶性、低融点であること等により、樹脂粒状体同士の融着が往々にして起こり、作業効率を低下させるばかりでなく、均一な結晶化を阻害することとなっていた。

[0001]

## [Technological Field of Invention]

this invention regards crystallization method of copolyester resin , furthermore details, the polyester resin after melt condensation polymerization , drying, is offered to solid phase condensation polymerization , or forming etcpreceding, control melt adhesion of polyester resin grain thermal crystallization it treats in, the crystallization is possible to uniform , and efficient , it regards crystallization method of copolyester resin .

[0002]

## [Prior Art]

From until recently, in polyester resin , representative as for polyethylene terephthalate resin , to be superior in mechanical strength , chemical stability , transparency , gas barrier property , safety and hygiene , etc because it is a light weight with also, relatively inexpensive , be used widely as film and fiber , and bottle etc, As also, dicarboxylic acid component terephthalic acid or as ester-forming derivative and diol component because homo polyethylene terephthalate resin which consists of ethyleneglycol is high crystallinity , high melting point with thing and application where molding property is inferior stiff and straight vis-a-vis thing or other pointwhich it passes, or grants flexibility etc copolyethylene terephthalate resin where it uses the for example isophthalic acid or other dicarboxylic acid component , and butanediol , cyclohexane dimethylol or other diol component improves molding property , as copolymer component , It is used in film or sheet or other field which is suited for respective characteristic .

[0003]

On one hand, polyethylene terephthalate resin , terephthalic acid or dicarboxylic acid component which designates the ester-forming derivative as main component and diol component which designates ethyleneglycol as the main component , passing by esterification reaction or transesterification , after melt condensation polymerization , usually,drying under existing of condensation catalyst , or, furthermore heating because of or other , degree of polymerization raising it does solid phase condensation polymerization doing, is offered to formation,but Preceding those drying or solid phase condensation polymerization , etc thermal crystallization it treats resin to be done, melt adhesion of resin grain to happen sometimes the copolymer resin an aforementioned way in crystallization process , it compares to homopolymer resin andby etc being a low crystallinity , low melting point , operating efficiency it decreases not only, It had come to point of with inhibition doing uniform crystallization .

【0004】

これに対して、結晶化処理における樹脂粒状体同士の融着を防止すべく、従来より種々の防止策が提案されており、例えば、特開平 9-241360号公報では、特定温度及び時間下で水分を供給して樹脂粒状体表面に水分を存在させることによって融着を防止する方法が提案されている。

しかしながら、本発明者等の検討によると、この方法は、吸水により樹脂が分子量低下を起こすという問題を内在するものであるばかりか、この方法による水分の供給量は、全体重量の 5~30 重量%と多量に用いる必要があることから、それに付随する設備面及び該処理後の水分除去面等での経済的不利さは避けられないものであった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、前述の現状に鑑みてなされたもので、従って、本発明は、熔融重縮合後のポリエステル樹脂を、乾燥、固相重縮合、或いは成形等に供するに先立って加熱結晶化処理するにおいて、ポリエステル樹脂粒状体同士の融着を抑制し、分子量の低下もなく、均一、且つ効率的に結晶化させることができる、共重合ポリエステル樹脂の結晶化方法を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明者等は、前述の課題を解決すべく鋭意検討した結果、樹脂の吸水率を特定範囲に調湿することにより前記目的を達成できることを見出し本発明を完成したもので、即ち、本発明は、全ジカルボン酸成分に対するテレフタル酸又はそのエステル形成性誘導体以外のジカルボン酸成分のモル%(A)と、全ジオール成分に対するエチレングリコール以外のジオール成分のモル%(B)との和(A+B)が 20 超過~80 であり、エチレンテレフタレート単位を主たる構成繰り返し単位とする共重合ポリエステル樹脂を、0.10~2.0 重量%の含水率に調湿した後、加熱結晶化処理する共重合ポリエステル樹脂の結晶化方法、を要旨とする。

【0007】

【0004】

Vis-a-vis this, in order that melt adhesion of resin grain in crystallization process is prevented, various prevention measure is proposed from until recently, with for example Japan Unexamined Patent Publication Hei 9-241360disclosure, supplying moisture under specific temperature and time, method which prevents melt adhesion it exists with has been proposed moisture to the resin grain surface.

But, with this inventor or other examination, as for this method, not only it is something which problem that endogenous resin causes molecular weight decrease, with absorbing water is done, with this method as for supply amount of moisture, 5 - 30 weight % of total weight and from fact that it is necessary to use for large amount, economical disadvantageous in facility aspect and moisture removal aspect etc after said treating which are annexed to that those which are not avoided.

【0005】

【Problems to be Solved by the Invention】

As for this invention, considering to aforementioned present state, being something which it is possible, therefore, as for this invention, drying, it offers polyester resin after melt condensation polymerization, to solid phase condensation polymerization, or forming etc preceding, you control melt adhesion of polyester resin grain thermal crystallization it treats in, crystallization you are possible to uniform, and efficient decrease of the molecular weight without, crystallization method of copolyester resin is offered makes objective.

【0006】

【Means to Solve the Problems】

Being something to which this inventor etc, in order that the aforementioned problem is solved, can achieve aforementioned objective result of diligent investigation, moisture absorption of resin by moisture adjustment doing in the certain range and to discover completes this invention, namely, as for the this invention, terephthalic acid for total dicarboxylic acid component or mole % of dicarboxylic acid component other than ester-forming derivative (A) with, mole % of diol component other than ethyleneglycol for total diol component (B) with the sum total (A+B) with 20 excesses - 80, copolyester resin which designates the ethylene terephthalate unit as main constituent repeat unit, in moisture content of 0.10 - 2.0 weight % moisture adjustment after doing, thermal crystallization crystallization method of copolyester resin which is treated. It makes gist.

【0007】

## 【発明の実施の形態】

本発明の共重合ポリエステル樹脂の結晶化方法におけるポリエステル樹脂は、ジカルボン酸成分としてテレフタル酸又はそのエステル形成性誘導体を、ジオール成分としてエチレングリコールを、それぞれ主成分とし、全ジカルボン酸成分に対するテレフタル酸又はそのエステル形成性誘導体以外のジカルボン酸成分のモル%(A)と、全ジオール成分に対するエチレングリコール以外のジオール成分のモル%(B)との和(A+B)を 20 超過~80 とした、ジカルボン酸成分とジオール成分とを、エステル化反応或いはエステル交換反応を経て、重縮合触媒の存在下に熔融重縮合させることにより製造された、エチレンテレフタレート単位を主たる構成繰返し単位とする共重合ポリエステル樹脂であるのが好ましいが、前記範囲外のジカルボン酸成分とジオール成分とからなるポリエステル樹脂を、全ジカルボン酸成分に対するテレフタル酸又はそのエステル形成性誘導体以外のジカルボン酸成分のモル%(A)と、全ジオール成分に対するエチレングリコール以外のジオール成分のモル%(B)との和(A+B)が 20 超過~80 となるように熔融混練したものも含むこととする。

## 【0008】

ここで、全ジカルボン酸成分に対するテレフタル酸又はそのエステル形成性誘導体以外のジカルボン酸成分のモル%(A)と、全ジオール成分に対するエチレングリコール以外のジオール成分のモル%(B)との和(A+B)が 22~70 であるのが好ましく、23~60 であるのが更に好ましい。

又、「エチレンテレフタレート単位を主たる構成繰返し単位とする」とは、エチレンテレフタレート単位が全構成繰返し単位中で最多であることを意味し、そのエチレンテレフタレート単位が構成繰返し単位の 30~80 モル%を占めるのが好ましく、50~80 モル%を占めるのが更に好ましい。

## 【0009】

ここで、テレフタル酸のエステル形成性誘導体としては、例えば、炭素数 1~4 程度のアルキルエステル、及びハロゲン化物等が挙げられる。

又、テレフタル酸又はそのエステル形成性誘導体以外のジカルボン酸共重合成分としては、例えば、フタル酸、イソフタル酸、フェニレンジオキシジカルボン酸、4,4'-ジフェニルジカルボン酸、4,4'-ジフェニルエーテルジカルボン酸、4,4'-ジフェニルケトンジカルボン酸、4,4'-ジフェノキシエタンジカルボン酸、4,4'-ジフェニルスルホンジ

## [Embodiment of the Invention]

polyester resin in crystallization method of copolyester resin of this invention, designated the ethyleneglycol, as main component respectively terephthalic acid or with ester-forming derivative, as the diol component as dicarboxylic acid component, terephthalic acid for total dicarboxylic acid component or mole % of dicarboxylic acid component other than ester-forming derivative (A) with, mole % of diol component other than the ethyleneglycol for total diol component (B) with made sum total (A+B) 20 excesses - 80, It is desirable to be a copolyester resin which passing by esterification reaction or transesterification, was produced dicarboxylic acid component and diol component, by melt condensation polymerization doing underexisting of condensation catalyst, designates ethylene terephthalate unit as main constituent repeat unit, but the dicarboxylic acid component of aforementioned out of range and polyester resin which consists of the diol component, terephthalic acid for total dicarboxylic acid component or mole % of dicarboxylic acid component other than ester-forming derivative (A) with, In order mole % of diol component other than ethyleneglycol for total diol component (B) with for sum total (A+B) to become 20 excesses - 80, it does also those which melt mixing are done include.

## 【0008】

Here, terephthalic acid for total dicarboxylic acid component or mole % of dicarboxylic acid component other than the ester-forming derivative (A) with, mole % of diol component other than ethyleneglycol for the total diol component (B) with sum total (A+B) 22 - 70 being is desirable, 23 - 60 furthermore it is desirable to be.

also, "ethylene terephthalate unit main constituent repeat unit it does" with, ethylene terephthalate unit in total constituent repeat units, it is most numerous, it means, it is desirable for ethylene terephthalate unit to occupy 30 - 80 mole % of constituent repeat unit, furthermore it is desirable to occupy 50 - 80 mole %.

## 【0009】

Here, you can list alkyl ester, and halide etc of for example carbon number 1~4 extent as the ester-forming derivative of terephthalic acid.

also, terephthalic acid or as dicarboxylic acid copolymer component other than ester-forming derivative, you can list alkyl ester, and halide, etc of for example phthalic acid, isophthalic acid, phenylene dioxy dicarboxylic acid, 4,4'-biphenyl dicarboxylic acid, 4,4'-diphenylether dicarboxylic acid, 4,4'-diphenylketone dicarboxylic acid, 4,4'-diphenoxy ethane dicarboxylic

カルボン酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸、ヘキサヒドロテレフタル酸、ヘキサヒドロイソフタル酸等の脂環式ジカルボン酸、及び、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカジカルボン酸、ドデカジカルボン酸等の脂肪族ジカルボン酸、並びに、これらの炭素数1~4程度のアルキルエステル、及びハロゲン化物、等が挙げられ、中で、本発明においては、イソフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、及びそれらのエステル形成性誘導体等が好ましい。

## [0010]

又、エチレングリコール以外のジオール共重合成分としては、例えば、トリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、ペンタメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、オクタメチレングリコール、デカメチレングリコール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリテトラメチレンエーテルグリコール等の脂肪族ジオール、1,2-シクロヘキサジオール、1,4-シクロヘキサジオール、1,1-シクロヘキサジメチロール、1,4-シクロヘキサジメチロール等の脂環式ジオール、及び、キシリレングリコール、4,4'-ジヒドロキシビフェニル、2,2-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4'-β-ヒドロキシエトキシフェニル)プロパン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(4-β-ヒドロキシエトキシフェニル)スルホン酸等の芳香族ジオール、等が挙げられ、中で、本発明においては、ジエチレングリコール、テトラメチレングリコール、シクロヘキサジメチロール等が好ましい。

## [0011]

又、例えば、グリコール酸、p-ヒドロキシ安息香酸、p-β-ヒドロキシエトキシ安息香酸等のヒドロキシカルボン酸やアルコキシカルボン酸、及び、ステアリルアルコール、ベンジルアルコール、ステアリン酸、安息香酸、t-ブチル安息香酸、ベンゾイル安息香酸等の単官能成分、トリカルバリル酸、トリメリット酸、トリメシン酸、ピロメリット酸、没食子酸、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、グリセロール、ペンタエリスリトール等の三官能以上の多官能成分が、共重合成分として用いられていてもよい。

## [0012]

本発明における前記共重合ポリエステル樹脂の製造は、基本的には、ポリエステル樹脂の慣用の製造方法による。

acid, 4,4'-diphenylsulfone dicarboxylic acid, 2,6-naphthalenedicarboxylic acid or other aromatic dicarboxylic acid, hexahydroterephthalic acid, hexahydroisophthalic acid or other alicyclic dicarboxylic acid, and succinic acid, glutaric acid, adipic acid, pimelic acid, suberic acid, azelaic acid, sebacic acid, undecadicarboxylic acid, dodecadicarboxylic acid or other aliphatic dicarboxylic acid, and these carbon number 1~4 extent, among them, regard to this invention, isophthalic acid, 2,6-naphthalenedicarboxylic acid, and those ester-forming derivative etc are desirable.

## [0010]

As diol copolymer component other than also, ethyleneglycol, you can list for example trimethylene glycol, tetramethylene glycol, pentamethylene glycol, hexamethylene glycol, octamethylene glycol, decamethylene glycol, neopentyl glycol, diethylene glycol, polyethylene glycol, polytetramethylene ether glycol or other aliphatic diol, 1,2- cyclohexanediol, 1,4- cyclohexanediol, 1,1- cyclohexane dimethylol, 1,4- cyclohexane dimethylol or other alicyclic diol, and the xylylene glycol, 4,4'-dihydroxy biphenyl, 2,2- bis (4 -hydroxyphenyl) propane, 2,2- bis (4 -hydroxyethoxy phenyl) propane, bis (4 -hydroxyphenyl) sulfone, bis (4 -hydroxyethoxy phenyl) sulfonic acid or other aromatic diol, , etc among them, regard to this invention, diethylene glycol, tetramethylene glycol, cyclohexane dimethylol etc is desirable.

## [0011]

polyfunctional component of also, for example glycolic acid, p- hydroxybenzoic acid, p- β- hydroxyethoxy benzoic acid or other hydroxycarboxylic acid and alkoxy carboxylic acid, and stearyl alcohol, benzyl alcohol, stearic acid, benzoic acid, t-butyl benzoic acid, benzoyl benzoic acid or other monofunctional component, tri carbaryl acid, trimellitic acid, trimesic acid, pyromellitic acid, gallic acid, trimethylol ethane, trimethylolpropane, glycerol, pentaerythritol or other trifunctional or greater, may be used as copolymer component.

## [0012]

As for production of aforementioned copolyester resin in this invention, in the basic, with usual manufacturing method of polyester resin.

即ち、テレフタル酸又はそのエステル形成性誘導体とエチレングリコールとを、前記共重合成分と共にスラリー調製槽に投入して攪拌下に混合して原料スラリーとなした後にエステル化反応槽に移送するか、又は、その際、原料の一部をエステル化反応槽に直接投入し、エステル化反応槽で常圧～加圧下、加熱下で、エステル化反応或いはエステル交換反応させた後、得られたエステル化反応或いはエステル交換反応生成物としてのポリエステル低分子量体を重縮合槽に移送し、重縮合触媒の存在下に、常圧から漸次減圧としての減圧下、加熱下で、熔融重縮合させる。

尚、これらは連続式、又は回分式でなされ、又、エステル化反応槽、及び重縮合槽は、それぞれ一段としても多段としてもよい。

#### [0013]

ここで、原料スラリーの調製は、通常、テレフタル酸又はそのエステル形成性誘導体とエチレングリコールとを、前記共重合成分と共に、ジカルボン酸成分に対するジオール成分のモル比を、好ましくは 1.05~3.0、更に好ましくは 1.2~2.0 の範囲として、通常、常温~100 deg C、好ましくは 30~80 deg C の温度で、均一に混合することによりなされる。

#### [0014]

又、エステル化反応或いはエステル交換反応は、エステル交換反応の場合にはエステル交換触媒の存在下に、通常 240~280 deg C 程度の温度、通常  $0.4 \times 10^5$  Pa 程度の加圧下で、攪拌下に 1~10 時間程度でなされ、又、熔融重縮合は、重縮合触媒及び安定剤の存在下に、通常 250~290 deg C 程度の温度、常圧から漸次減圧として最終的に通常 1333~13.3Pa 程度の減圧下で、攪拌下に 1~20 時間程度でなされる。

#### [0015]

又、重縮合触媒としては、例えば、二酸化ゲルマニウム、四酸化ゲルマニウム、水酸化ゲルマニウム、蔞酸ゲルマニウム、ゲルマニウムテトラエトキシド、ゲルマニウムテトラ-n-ブトキシド等のゲルマニウム化合物、三酸化アンチモン、酢酸アンチモン、メトキシアンチモン等のアンチモン化合物、テトラ-n-プロピルチタネート、テトラ-i-プロピルチタネート、テトラ-n-ブチルチタネート、蔞酸チタン、蔞酸チタンカリウム等のチタン化合物等が用いられる。

Namely, terephthalic acid or with aforementioned copolymer component throwing ester-forming derivative and ethyleneglycol, to slurry preparation tank, mixing under agitating, starting material slurry afterforming, to transport to esterification reaction vessel, or, at that occasion, to throwportion of starting material to esterification reaction vessel directly, with esterification reaction vessel under ambient pressure ~ pressurizing and under heating, after esterification reaction or transesterification, It transports polyester low molecular weight substance as esterification reaction or transesterification product which it acquires to condensation polymerization tank, under existing of condensation catalyst, under vacuum as vacuum gradually from ambient pressure and under heating, melt condensation polymerization it does.

Furthermore you can do these with continuous system, or batch system, also, esterification reaction vessel, and condensation polymerization tank are possible respectively as one step also as the multistage.

#### [0013]

Here, usually, with temperature of ambient temperature ~100 deg C, preferably 30~80 deg C, you can depend on mixing to uniform manufacturing starting material slurry, usually, terephthalic acid or ester-forming derivative and ethyleneglycol, with aforementioned copolymer component, preferably 1.05~3.0, furthermore mole ratio of diol component for dicarboxylic acid component, as range of preferably 1.2~2.0.

#### [0014]

In case of transesterification under existing of ester exchange catalyst, temperature, of usually 240 - 280 deg C extent under pressurizing usually  $0.4 \times 10^5$  Pa extent, under agitating be able to do also, esterification reaction or transesterification, with 1 - 10 hours extent, as for also, melt condensation polymerization, under existing of condensation catalyst and stabilizer, Usually 250 - Under vacuum of finally usually 1333 - 13.3 Pa extent, under agitating you can do with 1 - 20 hour extent as vacuum gradually from temperature, ambient pressure of 290 deg C extent.

#### [0015]

As also, condensation catalyst, it can use for example germanium dioxide, four germanium oxide, germanium hydroxide, oxalic acid germanium, germanium tetraethoxide, germanium tetra-n-butoxide or other germanium compound, antimony trioxide, antimony acetate, methoxy antimony or other antimony compound, tetra-n-propyl titanate, tetra-i-propyl titanate, tetra-n-butyl titanate, titanium oxalate, potassium titanium oxalate or other titanium compound etc.



物等が用いられる。

【0016】

尚、重縮合時には、前記重縮合触媒と共に、正磷酸、トリス(トリエチレングリコール)ホスフェート、エチルジエチルホスホノアセテート、エチルアシッドホスフェート、トリエチレングリコールアシッドホスフェート、亜磷酸等の燐化合物を安定剤として共存させるのが好ましい。

【0017】

これらの重縮合触媒及び安定剤の反応系への添加は、前記スラリー調製工程、前記エステル化反応或いはエステル交換反応工程の任意の段階、又は、熔融重縮合工程の初期の段階のいずれであってもよいが、安定剤は、スラリー調製槽に添加するのが好ましく、又、重縮合触媒は、エステル化反応槽(多段の場合は最終段の反応槽)、又は、エステル化反応生成物を重縮合槽に移送する配管等、又は、重縮合槽に添加するのが好ましい。

【0018】

熔融重縮合された樹脂は、通常、重縮合槽の底部に設けられた抜き出し口からストランド状に抜き出して、水冷しながら若しくは水冷後、カッターで切断されてペレット状、チップ状等の粒状体とされる。

その際の粒状体の1粒当たりの平均重量は、本発明においては、後述する調湿性等の面から、10~500mgの範囲とするのが好ましい。

【0019】

又、前記熔融重縮合後の樹脂粒状体は、その後の乾燥、固相重縮合、或いは成形等に供するに先立って加熱結晶化処理する。

その乾燥は、好ましくは除湿空気或いは乾燥窒素下に、好ましくは90~160 deg C、更に好ましくは100~150 deg Cの加熱下に、樹脂粒状体の含水率を、好ましくは0.05重量%以下、更に好ましくは0.03重量%以下となるまで乾燥させる。

又、その固相重縮合は、ポリエステル樹脂を更に高重合度化させると共に、環状三量体等の反応副生成物を低減化すること等を目的として、窒素、二酸化炭素、アルゴン等の不活性ガス雰囲気下、大気圧以下の条件下で、通常190~230 deg C、好ましくは195~225 deg Cの温度でなされる。

【0016】

Furthermore, it is desirable at time of condensation polymerization to coexist with aforementioned condensation catalyst, with orthophosphoric acid, tris (triethylene glycol) phosphate, ethyl diethyl phosphono acetate, ethyl acid phosphate, triethylene glycol acid phosphate, phosphorous acid or other phosphorus compound as stabilizer.

【0017】

These condensation catalyst and addition to reaction system of stabilizer, aforementioned slurry preparation step, aforementioned esterification reaction or step, of option of transesterification step or, are good with whichever of step of initial stage of melt condensation polymerization step, as for also, condensation catalyst, esterification reaction vessel (In case of multistage reactor of final step), or, esterification reaction product to condensation polymerization tank transports the pipe etc where, but as for stabilizer, it is desirable to add to the slurry preparation tank, or, It is desirable to add to condensation polymerization tank.

【0018】

resin which melt condensation polymerization is done, extracting from removal port which usually, is provided in bottom part of condensation polymerization tank in strand, while the water cooling doing or after water cooling, being cut off with cutter, it makes pellet, chip or other grain.

At that case as for average weight per 1 grain of grain, regarding to this invention, from moisture adjustment behavior or other aspect which it mentions later, it is undesirable to make range of 10 - 500 mg.

【0019】

After that drying, it offers to solid phase condensation polymerization, or forming etc preceding, thermal crystallization it treats resin grain after also, description above melt condensation polymerization.

Until under preferably dry air or dry nitrogen, preferably 90~160 deg C, furthermore underheating preferably 100~150 deg C, moisture content of resin grain, preferably 0.05 weight % or less, furthermore it is below preferably 0.03 wt%, it dries drying.

As polyester resin furthermore degree of polymerization raising is done, under nitrogen, carbon dioxide, argon or other inert gas atmosphere and under condition of atmospheric pressure or less, you can do solid phase condensation polymerization of also, with the temperature of usually 190 - 230 deg C, preferably 195~225 deg C with fact that etc reduction it does cyclic trimer or other reaction by product as objective.

## 【0020】

本発明の共重合ポリエステル樹脂の結晶化方法における加熱結晶化処理は、前記熔融重縮合後の粒状体を、乾燥状態で、又は、窒素、二酸化炭素、アルゴン等の不活性ガス雰囲気下、或いは水蒸気雰囲気下、或いは水蒸気含有不活性ガス雰囲気下で、好ましくは、樹脂のガラス転移点より 10 deg C 高い温度から 150 deg C までの温度範囲で、更に好ましくは、140 deg C 迄の温度範囲で、加熱して樹脂粒状体表面を結晶化させる。

又、その際の結晶化装置としては、回転円錐型乾燥機、攪拌機付きホッパー型乾燥機、攪拌機付き横型円筒結晶化機、通気回転乾燥機等の攪拌型乾燥機タイプのものが好ましく、回転円筒に熱風を通し加熱しながら攪拌する通気回転乾燥機が特に好ましい。

## 【0021】

そして、本発明の共重合ポリエステル樹脂の結晶化方法は、その加熱結晶化処理に先立ち、熔融重縮合後の共重合ポリエステル樹脂粒状体を、0.10-2.0 重量%の含水率に調湿することを必須とし、含水率を 0.20-1.0 重量%とするのが好ましく、0.30-0.50 重量%とするのが更に好ましい。

## 【0022】

調湿の含水率が前記範囲未満では、樹脂粒状体の結晶化処理時の結晶化速度が小さく、結晶化に長時間を要するため、樹脂粒状体同士の融着が生じ易くなり、一方、前記範囲超過では、樹脂粒状体表面に水分が存在することとなり、その水分が配管移送時等に支障を来すこととなる。

## 【0023】

尚、その調湿は、樹脂粒状体同士の融着防止を確実にするため、100 deg C 以下の温度で行うのが好ましく、80 deg C 以下とするのが更に好ましく、60 deg C 以下とするのが特に好ましい。

## 【0024】

尚、前記調湿方法としては、特に限定されるものではなく、例えば、樹脂粒状体を水に浸漬する方法、樹脂粒状体に水を噴霧する方法、或い

by-product as objective .

## 【0020】

With dry state , or, under nitrogen , carbon dioxide , argon or other inert gas atmosphere or under water vapor atmosphere or under the water vapor-containing inert gas atmosphere , with temperature range to 150 deg C, furthermore with temperature range to the preferably , 140 deg C, heating grain after description above melt condensation polymerization , from the temperature which 10 deg C is higher than glass transition temperature of preferably , resin , resin grain surface crystallization it does thermal crystallization treatment in crystallization method of copolyester resin of the this invention .

At that case of also, those of rotary cone shape dryer , mixer-equipped hopper type dryer , mixer-equipped horizontal type cylindrical pipe crystallizer , gas permeation rotary dryer or other stirred type dryer type are desirable as crystallization equipment , while heating to rotary cylinder through hot air , gas permeation rotary dryer which it agitates especially is desirable.

## 【0021】

And, crystallization method of copolyester resin of this invention precedes thermal crystallization treatment, moisture adjustment does copolyester resin grain after melt condensation polymerization , in moisture content of 0.10 - 2.0 weight % it makes necessary, it is desirable to designate the moisture content as 0.20 - 1.0 weight % , furthermore it is desirable to make 0.30 - 0.50 weight %.

## 【0022】

moisture content of moisture adjustment under aforementioned range, crystallization rate at the time of crystallization process of resin grain becomes small, in order to require the lengthy in crystallization , melt adhesion of resin grain easy, to occur on one hand, with aforementioned range excess, it being decided with that moisture exists in resin grain surface , means with that moisture causes hindrance at the time etc of pipe transport.

## 【0023】

Furthermore as for moisture adjustment , in order to make melt adhesion prevention of resin grain secure, it is desirable to do with temperature of 100 deg C or less, furthermore it is desirable to make 80 deg C or less, especially it is desirable to make 60 deg C or less.

## 【0024】

Furthermore it is not something which especially is limited as the aforementioned moisture adjustment method , method of soaking for example resin grain in water. In resin grain

は、熔融重縮合後のペレット状、チップ状等の粒状体化時の冷却水を一部残存させる方法等が挙げられる。

[0025]

本発明の共重合ポリエステル樹脂の結晶化方法により得られる樹脂の固有粘度は、フェノール/1,1,2,2-テトラクロロエタン(重量比 1/1)の混合溶媒中で 30 deg C で測定した値として、0.55~0.80dl/g であるのが好ましく、0.60~0.75dl/g であるのが更に好ましい。

[0026]

#### [実施例]

以下、実施例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り以下の実施例に限定されるものではない。

[0027]

#### 実施例 1

ジメチルテレフタレート 80 重量部、ジメチルイソフタレート 20 重量部、及びエチレングリコール 64 重量部と、エステル交換触媒としての酢酸カルシウム 0.090 重量部との混合物を、エステル化反応槽に投入して、150 deg C から 240 deg C まで 3 時間かけて昇温し、更に 1 時間保持してエステル交換反応させ、そのエステル化反応生成物を重縮合槽に移送し、安定剤としての正磷酸 0.040 重量部、及び重縮合触媒としての三酸化アンチモン 0.040 重量部とを添加した後、減圧下で 240~280 deg C で 4 時間かけて重縮合させた後、水槽中にストランド状に吐出し、ペレタイザーでチップ化することにより、1 粒当たりの平均重量 35mg の共重合ポリエステル樹脂粒状体を製造した。

[0028]

得られた共重合ポリエステル樹脂粒状体について、以下に示す方法で、共重合成分(エチレングリコールから副生したジエチレングリコールも含む。)量、固有粘度、及び含水率を測定し、結果を表 1 に示した。

[0029]

樹脂試料をトリフルオロ酢酸に溶解させた溶液について、核磁気共鳴装置(日本電子社製「JNM-EX270 型」)を用いて、<sup>1</sup>H-NMR を測定して各ピークを帰属し、ピークの積分値から、全ジカルボン酸成分に対するテレフタル酸又はそのエステル形成性誘導体以外のジカルボン酸成

method atomization of doing water. Or, pellet condition after melt condensation polymerization and part method etc which remains can list cooling water at time of chip or other grain conversion.

[0025]

TRANSLATION STALLED this invention copolyester resin crystallization method resin inherent viscosity phenol /1,1,2,2- tetrachloroethane mixed solvent deg C dl/g dl/g weight ratio 1/1

[0026]

#### [Working Example(s)]

this invention furthermore is explained in detail below, with Working Example ,but if this invention does not exceed gist , it is not something which is limited in Working Example below.

[0027]

#### Working Example 1

Throwing blend of calcium acetate 0.090 parts by weight as dimethyl terephthalate 80 parts by weight , dimethyl isophthalate 20 parts by weight , and ethyleneglycol 64 parts by weight and the ester exchange catalyst , on esterification reaction vessel , 3 hours applying from 150 deg C to 240 deg C, the temperature rise doing, furthermore 1 hour keeping and transesterification doing, after transports esterification reaction product to condensation polymerization tank , adding antimony trioxide 0.040 parts by weight as orthophosphoric acid 0.040 parts by weight , and condensation catalyst as stabilizer , Under vacuum 4 hours applying with 240 - 280 deg C, after condensation polymerization and in water tank it discharged in strand , it produced copolyester resin grain of average weight 35mg per 1 grain by making into a chip doing with pelletizer .

[0028]

With method which is shown below concerning copolyester resin grain which it acquires, copolymer component (Also diethylene glycol which by-production is done includes from ethyleneglycol . ) quantity, inherent viscosity , and moisture content were measured, result was shown in Table 1 .

[0029]

Measuring <sup>1</sup>H-nmr concerning solution which melts <amount of copolymer component > resin specimen in trifluoroacetic acid , making use of nuclear magnetic resonance equipment (JEOL make "JNM-EX270 type"), assignment it did each peak ,from integrated value of peak , terephthalic acid for total dicarboxylic acid component or

分のモル%(A)、及び、全ジオール成分に対するエチレングリコール以外のジオール成分のモル%(B)を算出し、その和(A+B)を算出した。

## 【0030】

樹脂試料をフェノール/1,1,2,2-テトラクロロエタン(重量比 1/1)の混合溶媒に 110 deg C で溶解させた後、30 deg C まで冷却し、ウベローデ型粘度計を用いて 30 deg C で測定した。

## 【0031】

内径 80mm、高さ 25mm の秤量用のアルミニウム製カップを熱風式電気定温乾燥機(いすゞ製作所製「DSF-11S 型」)にて 140 deg C で 2 時間乾燥させ、シリカゲルデシケータ内で 1 時間放置後、秤量し{A(g)}、次いで、そのアルミ製カップに樹脂試料約 20g を入れ、秤量した{B(g)}後、同上乾燥機にて 140 deg C で 2 時間乾燥させ、シリカゲルデシケータ内で 1 時間放置後、秤量した{C(g)}。

それらの秤量結果から、以下の式により、樹脂中の含水率を算出した。

$$\text{含水率(重量\%)} = [(B-C)/(B-A)] \times 100$$

## 【0032】

次いで、得られた樹脂粒状体をステンレス製容器に投入し、0.40 重量%相当の純水を加えて 30 deg C で一昼夜保持して、樹脂粒状体の含水率を 0.44 重量%とした後、樹脂粒状体を通気回転乾燥機に滞留時間が 1 時間となるように連続的に投入して、回転円筒に 140 deg C の熱風を通して加熱、攪拌しながら結晶化処理を施した。

その際、以下に示す方法で、樹脂粒状体同士の融着率、及び、得られた樹脂粒状体の結晶化度を測定し、又、前記と同様の方法で固有粘度を測定し、結果を表 1 に示した。

## 【0033】

結晶化処理後の樹脂粒状体 100g 中に 2 粒以上が融着、連結している粒状体を目視選別し、その重量割合をもって融着率とした。

## 【0034】

結晶化処理後の樹脂粒状体の結晶化による白化度を目視観察し、以下の基準に従って 5 段階評価した。

mole % of dicarboxylic acid component other than ester-forming derivative (A ), and, it calculated mole % (B ) of diol component other than ethyleneglycol for total diol component , calculated sum total(A+B ).

## 【0030】

In mixed solvent of phenol /1,1,2,2- tetrachloroethane (weight ratio 1/1 ) with 110 deg C after melting, it cooled<inherent viscosity>resin specimen to 30 deg C, it measured with 30 deg C making use of the Ubbelohde viscometer .

## 【0031】

With hot air type electricity constant temperature dryer (It is, tin factory supplied "DSF-11S form ") 2 hours drying aluminum cup for measured weight of <moisture content>internal diameter 80mm , height 25mm with 140 deg C, 1 hour leaving later, the measured weight it did inside silica gel dessicator and {A (g )}, next, it inserted resin specimen approximately 20 g in aluminum cup , after {B (g )} which measured weight is done, with same as above dryer 2 hours it dried with 140 deg C, 1 hour leaving later, measured weight did inside silica gel dessicator {C (g )}.

From those measured weight results, with formula below, moisture content in the resin was calculated.

$$\text{moisture content (weight \% )} = \{(B-C) / (B-A )\} \times 100$$

## 【0032】

Next, after throws resin grain which is acquired to stainless steel vessel , whole day and night keeping with 30 deg C including 0.40 weight % suitable pure water , designating moisture content of resin grain as 0.44 weight %, in order for residence time to become 1 hour in gas permeation rotary dryer , throwing resin grain to continuous , in rotary cylinder through hot air of 140 deg C heating, While agitating, it administered crystallization process .

At that occasion, with method which is shown below, melt adhesion , of resin grain and degree of crystallization of resin grain which is acquired were measured, inherent viscosity was measured with method which is similar to also, description above, result was shown in Table 1 .

## 【0033】

2 grains or more visual sorted grain which melt adhesion , is been connected in resin grain 100g after melt adhesion >crystallization process of <resin grain , made melt adhesion with weight proportion .

## 【0034】

visual observation it did whitening with crystallization of resin grain after the <degree of crystallization>crystallization process , followed to standard below and 5 -step ranking did.

1;殆ど全ての粒状体が未結晶化状態と同様に透明で、全く結晶化していない状態。

2;一部曇りが発生している粒状体が混在し、結晶化が始まっている状態。

3;殆ど全ての粒状体がうっすら白化している状態。

4;白化した粒状体の中に、うっすら白化している粒状体が混在している状態。

5;殆ど全ての粒状体が白化しており、完全に結晶化している状態。

【0035】

実施例 2~3、比較例 1~3

ジカルボン酸成分及びジオール成分の使用量、並びに反応時間を表 1 に示すように変えた外は実施例 1 と同様にして、表 1 に示す 1 粒当たりの平均重量、共重合成分量、固有粘度、及び含水率の共重合ポリエステル樹脂を製造し、更に、表 1 に示す条件で調湿、結晶化処理した外は、実施例 1 と同様にして調湿し、結晶化処理し、結晶化処理後の樹脂粒状体同士の融着率、及び樹脂粒状体の結晶化度、並びに固有粘度を測定し、結果を表 1 に示した。

【0036】

【表 1】

1; most all grain in same way as not yet crystallization state with transparent , the state . which crystallization has not been done completely

2; grain where part haze occurs exists together, state . where crystallization has started

3; most all grain even \* \* whitening state . which has been done

4; whitening in grain which is done, \* even \* whitening the state . where grain which has been done has existed together

state . which 5; most all grain have done, have done whitening completely crystallization

[0035]

Working Example 2~3, Comparative Example 1~3

As shown amount used , and reaction time of dicarboxylic acid component and diol component in the Table 1 , outside was changed it produces average weight , amount of copolymer component , inherent viscosity , per 1 grain which is shown in Table 1 , with as similar to Working Example 1 , and copolyester resin of the moisture content furthermore, moisture adjustment it does outside moisture adjustment , crystallization process is done, with condition which is shown in Table 1 to similar to Working Example 1 , the crystallization process does, melt adhesion , of resin grain after crystallization process and degree of crystallization , and inherent viscosity of resin grain were measured, result was shown in Table 1 .

[0036]

[Table 1]

表 1

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2	比較例 3
<樹脂成分> (重量部)						
ジメチルテレフタレート	80	100	75	80	80	80
ジメチルイソフタレート	20		25	20	20	20
エチレンジアミン	64	45	64	64	64	64
1,4-シクロヘキサンジメチロール		15.8				
<反応条件>						
エステル化反応時間 (時間)	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
重縮合反応時間 (時間)	4.0	4.5	4.5	4.0	4.0	4.0
<熔融重縮合樹脂粒状体>						
粒重 (g/粒)	35	30	40	35	35	35
共重合成分量 [A+B]	22	23	27	22	22	22
固有粘度 (dl/g)	0.70	0.67	0.71	0.70	0.70	0.70
含水率 (重量%)	0.05	0.06	0.06	0.05	0.05	0.05
<結晶化処理条件>						
調湿 : 水添加量 (重量%)	0.40	0.50	0.50	0	0	2.50
: 含水率 (重量%)	0.44	0.52	0.52	(0.05)	(0.05)	2.40
結晶化 : 温度 (°C)	140	145	145	140	140	140
: 時間 (時間)	1.0	1.5	1.5	1.0	2.5	1.0
<結晶化処理後樹脂粒状体>						
粒状体同士融着率 (重量%)	0.9	1.2	1.0	17.0	16.0	—
結晶化度 (%)	5	5	4	2	3	—
固有粘度 (dl/g)	0.69	0.66	0.70	0.69	0.68	—

「—」は結晶化機に供給できず、評価不可。

【0037】

## 【発明の効果】

本発明によれば、熔融重縮合後のポリエステル樹脂を、乾燥、固相重縮合、或いは成形等に供するに先立って加熱結晶化処理するにおいて、ポリエステル樹脂粒状体同士の融着を抑制し、分子量の低下もなく、均一、且つ効率的に結晶化させることができる、共重合ポリエステル樹脂の結晶化方法を提供することができる。

【0037】

## [Effects of the Invention]

According to this invention, polyester resin after melt condensation polymerization, drying, is offered to solid phase condensation polymerization, or forming etc preceding, thermal crystallization it treats in, to control melt adhesion of polyester resin grain, crystallization is possible to uniform, and efficient decrease of molecular weight without, crystallization method of copolyester resin can be offered.